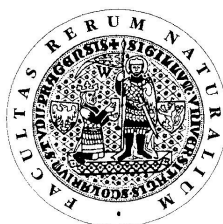


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Martin Pekař

LIPIDOVÁ POJIDLA VÝTVARNÝCH DĚL A JEJICH DEGRADACE

Lipid Binders of Art Works and Their Degradation

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Jiří Hudeček, CSc.

Praha 2012

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 23. srpne 2012.

Obsah

Abstrakt.....	4
Seznam zkratk	5
1.2Vrstvy závěsného obrazu.....	7
1.2.1Podložka.....	7
1.2.2Spojovací mezivrstva	8
1.2.3Podklad.....	8
1.2.4Izolace.....	8
1.2.5Imprimitura.....	8
1.2.6Podmalba.....	9
1.2.7Malba.....	9
1.2.8Tonovací lazura.....	9
1.2.9Vrchní vrstva.....	9
1.3Nanášené materiály a příměsi	9
1.3.1Pryskyřice.....	9
1.3.2Syntetické pryskyřice.....	13
1.3.3Laky.....	13
1.3.4Vosky.....	14
1.3.5Sikativa	15
1.3.6Fixativa.....	16
1.3.7Bílkovinná pojidla.....	16
1.4Jiné používané techniky.....	17
1.4.1Akryl	17
1.4.2Akwarel.....	17
1.4.3Enkaustika.....	17
1.4.4Freska.....	17
1.4.5Tempera.....	17
1.5Olejomalba.....	18
1.5.1Olej.....	18
1.5.2Pomalů schnoucí oleje.....	19
1.6Reakce olejových maleb.....	21
1.6.1Auto-oxidace.....	21
1.6.2Degradace pryskyřic	23
1.6.3Mechanické poškození.....	24
1.6.4Bílkoviny.....	25
1.7Metody používané k analýze mastných kyselin.....	26
2.1Experimentální část.....	26
1.7.1Činidla.....	27
1.7.2Vzorky.....	27
1.7.3Instrumentace.....	28
1.7.4Použité metody	28
1.8Výsledky.....	29
4.1Diskuze	30
5.1Shrnutí.....	31
6.1Seznam použité literatury.....	32

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá identifikací lipidových složek výtvarného díla s konkrétním zaměřením na olejomalby. Po krátkém shrnutí historie olejomalby se práce zabývá jednotlivými vrstvami závěsného obrazu, nejprve z hlediska jednotlivých složek známých vrstev a jejich chemie. V části věnované výhradně olejomalbě je uveden stručný přehled používaných olejů, jejich chemické změny během zrání a následně nežádoucí chemické změny. V experimentální části se práce zabývá analýzou olejů, zejména poměry mastných kyselin prováděné metodou GC-MS s výsledky získanými z těchto olejů metodou HPLC a literaturou.

Klíčová slova: poměr mastných kyselin, degradace, olejomalba

This thesis deals with the identification of lipid components of a work of art with a particular focus on oil painting. After a short summary of the history of oil painting, the thesis deals with individual layers of painting, first in terms of individual components known films and their chemistry. In the section devoted exclusively oilpainting is a brief overview of the oils, their chemical changes during drying and consequently undesirable chemical changes. In the experimental part, the thesis deal with the analysis of oils, especially ratios of fatty acids discovered by GC-MS with results of these oils obtained by HPLC and from literature.

Keywords: ration fatty acids, degradation, oil painting,

Seznam zkratek

HPLC- Vysokoúčinná kapalinová chromatografie

GC-MS – Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí

HISTORIE

Již přibližně před 35 000 lety naši předchůdci malovali po stěnách obrazce lvů, koní a dalších zvířat. K zobrazení používali především hlinku, dřevěné uhlí, grafit nebo oxidy železa. O něco později (přibližně před 15 000 lety) použili k malování poprvé živočišný tuk jako pojídlo, smíchaný s minerálními pigmenty. Příkladem těchto maleb mohou být viděny v jeskyni Altamira nacházející se v severním Španělsku, Font de Gaume nebo Les Combarelles ve Francii a mnoha dalších. Avšak nejednalo se o díla, která bychom mohli nazvat olejomalbou, ale spíše temperou.

V 5. století se zmínil lékařský spisovatel Aetius Amidenus o lacích k malování ze sušených olejů, ale až 15. století nastalo přelomové období, kdy olejová malba potlačila temperu [2][1].

Za objevitele olejomalby byl mylně označen malířem Giorgio Vasarim umělec a alchymista Jan van Eyck (1390-1441). Malíř Cennino Cennini se snažil toto tvrzení vyvrátit [3]. Dnes již je jisté, že tvrzení bylo skutečně chybné, objevením olejomalby nalezené v Afghánské oblasti Bamiyan proslavené obřímí sochami Buddhy. Dle expertů byly exponáty datovány na rok 650 našeho letopočtu a zobrazují tisíce Buddha sedících v červených šatech [41]. I když nebyl Jan van Eyck vynálezcem techniky, byl proslavený zdokonalením a zpopularizováním olejomalby. Zdokonalil je především příměsí lněného oleje jako sušidla. Dalším zdokonalitelem byl Antonello da Messina, který přidal do směsi oxid zvyšující vysychavost [42]. Následovala celá řada velkých umělců využívajících a zdokonalujících olejomalby, jako je například Leonardo da Vinci, Giorgione, Tizian, Tintoreto a Rembrandt. Počátkem 17. století malíř Robens provedl vlastní zlepšení a použil k malování olej z vlašských ořechů s ohřátým oxidem olovnatým [6]. Oleje se z chemického hlediska začaly zkoumat od roku 1673, kdy se Paracelsus, Van Helmont a Tachenius zasloužili o první soubor analytických vědomostí. Glycerol prvně objevil švédský chemik Carl Wilhelm Scheele a teprve v roce 1813 vyšla první kniha od Michela Eugèna Chevreula, kde popsal strukturu živočišných tuků a použil slova "mastná kyselina" [44][45].

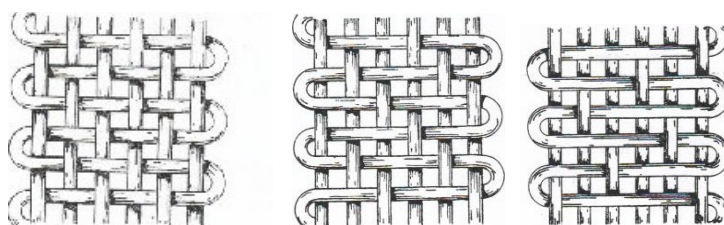
Koncem 19. století se začala rozvíjet analytická věda ve prospěch umění, ze které se později vyvinul obor restaurátorství. I když je tento obor znám až od první poloviny 20. století, byly již dříve v historii provedeny opravy uměleckých děl [46].

1.2 Vrstvy závěsného obrazu

Již bylo zmíněno, že obrazy jsou heterogenní soustava a každá vrstva má rozhodnou fyzickou nebo uměleckou funkci. Z důvodů lepší orientace se dělí na lak, malbu a podklad. Podklad je spodní vrstva obrazu, skládající se z podložky, spojovací mezivrstvy, podkladového nátěru, izolace a imprimitury. Malba je střední vrstva, obsahující vrstvu podmalby, malby a lazury. Lak je pouze jedna ochranná vrstva. Obraz nemusí obsahovat všechny vrstvy, ale pouze ty vhodné k dané technice [5].

1.2.1 Podložka

Podložkou může být jakýkoliv materiál, který může nabídnout svými vlastnostmi podpěru obrazu. Nejčastěji je pro své vlastnosti využíváno pro ztvárnění plátno, dřevo nebo papír. Historicky starší podložkou bylo dřevo, které je ale těžké a špatně se přenáší. Plátno se proto začalo více používat. Důležitým, tehdy neznámým faktorem, bylo vhodné vlákno. Postupem času se experimentovalo s nejrůznějšími vlákny od chlupů, vlny, bavlny, hedvábí, zeleninových vláken až po len. Nejvhodnějším materiálem se stala tkanina ze lnu, až do doby prvních syntetických vláken, která nabízejí lepší tuhost a odolnost. Při obvyklém napnutí (200-300N/m) přírodních vláken dochází v nestálém prostředí ke ztrátě pnutí, které se snižuje až o polovinu. Po zvolení vhodného vlákna se začalo experimentovat s různými způsoby tkaní. Klasická kolmě na sebe tkaná vlákna poskytují vysokou pevnost, způsobenou úzce spjatými vlákny (plátnová). Andrews Reath popsal další dvě metody tkaní a to atlasovou a keprovou, které jsou v historii hojně používané [7].



Plátnová Keprová Atlasová
Různé způsoby tkaní lněné podložky. (Převzato z 13)

1.2.2 Spojovací mezivrstva

Spojovací vrstva je první nanášený nátěr na připravené plátno. Jeho hlavní funkcí je spojit podklad s plátnem a zabránit vsáknutí podkladu do podložky. Zvolený nátěr je charakteristický pro jednotlivé podklady. K olejovým nebo emulzním podkladům se nanáší velmi tenký film klišu nebo želatiny rozpuštěné v glycerinu. V případě disperzního podkladu se využívá nanášení syntetické disperzní pryskyřice, která se následně přimíchává i do podkladu [6].

1.2.3 Podklad

Hlavním účelem nanášené vrstvy je úprava nerovnosti a poréznosti podložky. Rozdělujeme je na základní tři skupiny: emulzní, olejové a disperzní. Emulzní podklad byl pojmenován podle přítomného emulgovaného oleje nebo olejopryskyřičných laků smíchaných s klišem a pigmentem. Velice podobným nesavým podkladem je nátěr olejový. Nanášenou vrstvou je olověná běloba s lněným olejem a příměsí sikativ pro lepší schnutí. Disperzní podklad se skládá z titanové běloby, křídý, kaseinu a disperzní pryskyřice. Nejčastěji je prováděný oblíbeným, průmyslově dodávaným Gesso nátěrem. Obsahuje oxid titaničitý dodávající bílou barvu, zvířecí lepidlo (králičí kůže, skot) jako pojidlo a síran vápenatý (křída). Výsledný povrch podkladu je pro další nanášené vrstvy inertní, ale při použití olejomalby nemusí dojít k správnému spojení. Proto se pro olejomalby nanáší ještě tenká vrstva lněného oleje, který rychle zaschne a umožní lepší přilnavost další vrstvy [12][6].

1.2.4 Izolace

Izolace odděluje podmalbu od samotné malby kvůli vzájemným interakcím, savosti nebo pronikání vlhkosti. Podkladový nátěr se přetře velice tenkou vrstvou pryskyřičného laku. Další možností je použití želatiny nebo olejového laku [13].

1.2.5 Imprimitura

Funkce vrstvy je tónování celého, bílého podkladu obvykle hnědou barvou. Mluvíme o lazurových barvách složených z oleje nebo klišu. Vedlejším účinkem tónování je zvýšená izolace, kterou způsobují použité olejopryskyřičné laky v případě olejomalby nebo kliš postavený na vodním základě [13].

1.2.6 Podmalba

Podmalba způsobuje realistickou hloubku, rozměr a koloritu daného díla. Převážně se tvoří bílou, pálenou nebo surovou umbrou, která prosvítá přes následné glazury. V případě olejomalby se míchá damarový nebo mastixový lak s olejovou barvou a nanáší se na podklad [21].

1.2.7 Malba

Malba je složena z několika vrstev postupně nanášených pigmentů s pojidly. Nejedná se o rovnoměrný nátěr, ale o malování samotného uměleckého díla. V každém místě plátna je široká rozmanitost počtu vrstev nanášené malby. Dle zvolené techniky můžeme očekávat patřičné složení [47].

1.2.8 Tonovací lazura

Vrstva nanášená na malbu, která umožňuje lehce pozměnit odstín ("tón") malby. Použitím lazury také docílíme lepší odolnosti vůči vnějším vlivům. Nejčastěji se setkáme s roztokem alkydových pryskyřic s oleji rozpuštěnými v organických rozpouštědlech [6].

1.2.9 Vrchní vrstva

Vrstva je určena především k malbám, které nebudou vystavovány pod sklem a budou potřebovat ochranu proti prachu a agresivním látkám v prostředí. Provádí se jinými médii, než jaká byla použita v obraze pro lepší opravu ochranné, svrchní vrstvy. Příkladem mohou být fermežové, akrylové nebo pryskyřičné laky [47].

1.3 Nanášené materiály a příměsi

Diferenciace vrstev napomáhá v pochopení vzájemných interakcí, ale k identifikaci a analýze obrazu je zapotřebí znát i chemické složení všech vrstev. Jelikož analýza jako výsledek ukazuje jednotlivé, částečně degradované komponenty.

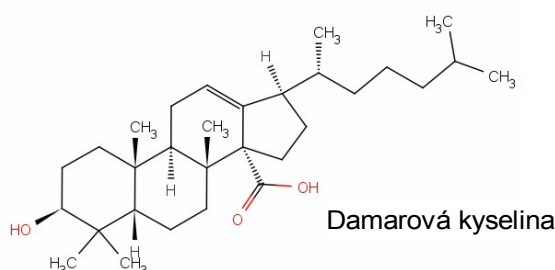
1.3.1 Pryskyřice

V dřívějších dobách se pryskyřice získávaly nařezáváním stromů ve formě silic, které na vzduchu polymerují do podoby pryskyřice. V současnosti se z ekologického a ekonomického důvodu upřednostňuje syntetická výroba. Z chemického hlediska jde o polymer obsahující pryskyřičné kyseliny, rezeny (vysokomolekulární uhlovodíky) a

resinoly (estery kyselin) [11][14]. Rozdělujeme je dle tvrdosti na měkké (damara, kalafuna, mastix, šelak, manilské kopály) a tvrdé (jantar, fosilní kopály). Vlastnosti jednotlivých pryskyřic jsou uvedené v následujících odstavcích.

Damara

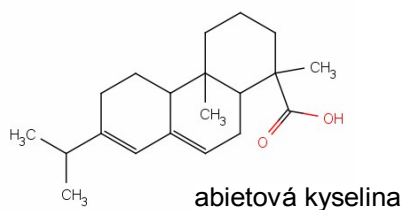
Slouží k výrobě damarových laků (lihových, terpentýnových, nebo olejových). Získává se z třezalkových a blahočetových stromů. Řadí se mezi měkké pryskyřice a obsahuje 23% kyseliny damarové, 40 % alfa - damarescenu a 22 % beta-damarescenu. Rozpustná je především v terpentýnu a o něco méně v alkoholech a ketonech. Pro svoji optickou stálost je velmi oblíbená a hojně používaná [6].



Vzorec damarové kyseliny (vytvořeno v www.reaxys.cz podle 6)

Kalafuna

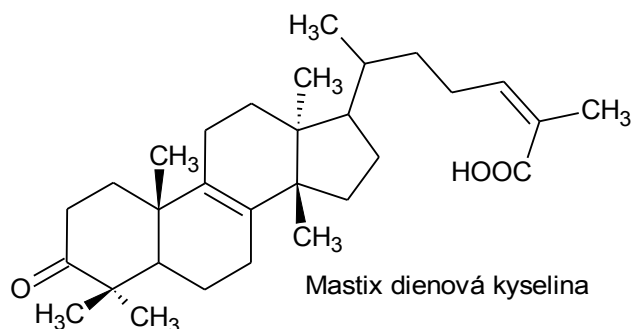
Směs látek získaná destilací terpentýnového balzámu borovice nebo extrakcí borového dřeva. Dále se směs dělí na vysoké oleje a pryskyřici. Hlavní složkou pryskyřice je kyselina abietová a její izomery (kyselina levopimarová, palustrová, neoabietová, dehydroabietová, dihydroabietová a tetraabietová). Procentuální zastoupení jednotlivých izomerních skupin se liší dle okolních podmínek rostoucí borovice. V malířství se využívá především k výrobě laků [25].



Vzorec abietové kyseliny (vytvořeno v www.reaxys.cz podle 25)

Mastix

Získává se z mízy řečíku lentiškového (*Pistacia lentiscus*) pěstovaného především v Řecku. Pryskyřice je rozpustná v acetonu a obsahuje charakteristické kyseliny 3-oxoolean-18-en-28-ovou, mastixa-dienovou a isomastixadienovou. Pro své složení je využíván především pro výrobu laků [14].



Vzorec mastix dienové kyseliny (vytvořeno v programu ChemSketch podle 14)

Šelak

Živočišná látka vznikající přetvářením mízy stromů červcem lakovým (*Kerria lacca*) na polyesterovou pryskyřici. Vzniklá pryskyřice je pouze vedlejším produktem, který je následně sbírán a rafinován. Každý ze tří způsobů rafinace připraví materiál na jiný účel. První nejdříve pryskyřici taví, protlačuje filtrem a po zchlazení láme na vločky. Vhodná je především pro technické využití. Dalším způsobem je bělicí metoda, kde se materiál rozpustí v alkalickém roztoku, filtruje se, zbaví se parafínu a chlornanem sodným se odstraňuje jeho zbarvení. Změnou molekulární struktury a doplněním skupin chlóru mohou pryskyřice polymerovat, proto jsou vhodná k potravinářským nebo i technickým účelům. Poslední způsobem je extrakční metoda, kde se materiál rozpustí v ethanolu, filtruje, bělí aktivním uhlím a odstraňuje se rozpouštědlo z pryskyřice, která je vhodná pro malbu. Výsledné složení pryskyřice závisí na druhu mízy stromu a druhu hmyzu, ale základní látky pro identifikaci jsou kyselina α -aleurová, jalarová a šelaková kyselina. Malířství jej používá především k výrobě laků, politur, pečetiích vosků, tuší, fixativ a šepsů [18].



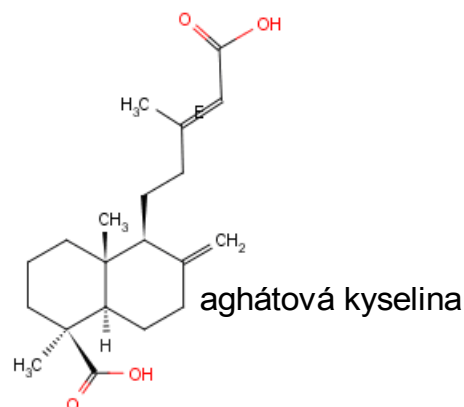
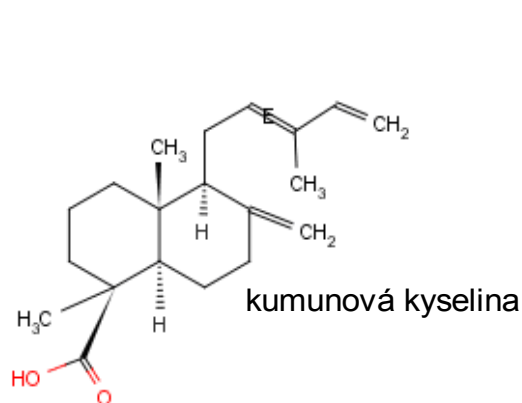
Vzorec šelačkové kyseliny (vytvořeno v www.reaxys.cz podle 18)

Jantar

Uložená pryskyřice ve skalách, půdě a hornině ze starých stromů. Sběr pryskyřice se provádí podobně jako těžba černého uhlí. Z fyzikálního hlediska se jedná o lehký, tvrdý a křehký valoun různých odstínů. Pryskyřice jsou z dávné doby a z různých druhů stromů a jejich chemické složení je tedy značně rozdílné a velice bohaté na seskviterpeny a diterpeny s občasnou aromatizací. Změřením jantaru pomocí plynové chromatografie dominuje sloučenina 1,1,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaftalen a 18-nor-13-methylpodocarpa-8,11,13-trien. Mnoho dalších s menším zastoupením jsou například: 5,6,7,8-tetrahydrocadalen nebo methyl-bisnordehydroabietová kyselina [20].

Kopál

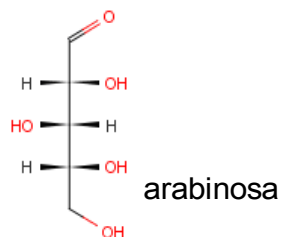
Tuto pryskyřici rozdělujeme na měkký a tvrdý kopál. Měkký je získáván z čeledi blahočetovitých (*Araucariaceae*) a sapanovitých (*Caesalpiniaceae*) stromů. Tvrdý je dobýván ze země nebo je vyplavován z říčního písku a používá se jako pojivo pro pigmenty, emulgátor nebo stabilizátor. Obsahuje kyselinu agátovou, ciskomunovou, trans komunovou, polykomunovou, sandrakopiramovou, monomethylester aghátové kyseliny a acetát aghátové kyseliny [28].



Vzorec kumunové a aghátové kyseliny (vytvořeno v www.reaxys.cz podle 28)

Arabská guma

Stejně jako pryskyřice se guma získává ze silic rostlin, ale liší svým chemickým složením a rozpustností ve vodě. Základní strukturou je polymer složený z aldopentoz, aldohexoz a uronové kyseliny spojené glykosidickou vazbou. Arabská guma se získává z mízy akácií v severní Africe. Především se využívá k výrobě akvarelů, temper a lepidel. Obsahuje přibližně 37,2 % arabinosy, 11,2 % 6-deoxy-L-manosy, 7 % glukuronové kyseliny a 44,7 % galaktozy [11].



(Obrázek 6 vytvořeno v www.reaxys.cz podle 11)

1.3.2 Syntetické pryskyřice

Získávají se třemi základními reakcemi: polymerace, polykondenzace a polyadice. Polymerací se spojují monomerní nízkomolekulární nenasycené uhlovodíky, které dle monomeru mohou reagovat radikálově, iontově nebo koordinačně. Za zástupce polymerních sloučenin můžeme označit polyakrylátovou pryskyřici. Polykondenzací vznikají z nízkomolekulárních látek, které mají nejméně dvě funkční skupiny, makromolekulární látky. Příkladem mohou být fenolformaldehydové, cyklohexanové, alkydové, melanino-formaldehydové, a močovino-formaldehydové pryskyřice. Polyadiční reakce probíhá postupnou adicí až do vytvoření vysokomolekulárních látek. Takto vznikají například epoxidové nebo polyuretanové pryskyřice [52].

1.3.3 Laky

Z výše uvedených pryskyřic a mnoha dalších se vytvářejí pro lepší použití laky. Principem jsou pryskyřice s olejem rozpuštěné v organickém rozpouštědle s dalšími přísadami. Dle primárních surovin, ze kterých vznikly, dělíme laky na těkavé, emulzní a disperzní, olejopryskyřičné a dvousložkové. Těkavé laky jsou z přirozených pryskyřic, derivátů celulózy (nitrocelulóza) a organického rozpouštědla. Schnou pouhým odpařením rozpouštědla. Olejopryskyřičné laky jsou suspenzí tvrdých pryskyřic, olejů, aditiv a sikativ.

Pomocí polymerace vysychavého oleje je zajištěné zasychání laku. Emulzní a disperzní laky se skládají z pryskyřice ve vodě rozpustné, povrchově aktivních látek, disperzních vosků (částečně zmýdlněných) a odpěnovacích aditiv. Odpařením vody se přiblíží hydrofobní části a dochází k polymeraci. Dvousložkové laky obsahují především oligomery pryskyřic (epoxy akrylát, uretan akrylát, polyester akrylát) a aditiva [6].

1.3.4 Vosky

Vosky se v malířství nevyužívají jen v enkaustice, ale také k výrobě vosko-klihových temper. Později se začaly kombinovat i s tuhnoucími oleji a olejovými kopálovými laky. Jedná se o estery vyšších mastných kyselin, které jsou na vzduchu stálé.

Včelí vosk

Získává se především od včel medonosných, které je produkují žláznatým epitelem. Složení je velice variabilní dle vnějších podmínek druhu včel. Z chemického hlediska obsahuje včelí vosk přibližně 284 složek a doposud nebyly všechny identifikovány. Necelou polovinu složek tvoří těkavé látky a zbylé látky jsou především uhlovodíky (14 %), monoestery, (35 %) a diestery (14 %) nasycených a nenasycených uhlovodíků. Dále pak obsahuje triestery (3 %), hydroxymonoestery (4 %), hydroxypolyestery (8 %), polyestery kyselin (2 %), estery kyselin (1 %), volné kyseliny (12 %), volné alkoholy (1 %) a dlejší neznámé látky (6 %). Využíváme je především k výrobě laků a urychlení schnutí barev [22].

Karnaubský vosk

Látka, kterou vylučují listy brazilské palmy voskové (*Copernicia cerifera*). Je dovážena z Jižní Ameriky a je používán místo včelího vosku, nebo se do něj přidává pro zvýšení tvrdosti. Je považován za velice vzácný kvůli vysokému bodu tání a širokému použití. Pomocí plynové chromatografie můžeme nalézt deriváty methylesterů mastných kyselin (C_{16} - C_{32}), ω -hydroxy mastných kyselin (C_{16} - C_{30}), alkoholů (C_{22} - C_{34}) a α , ω -diolů (C_{22} - C_{32}) [24].

Vorvaňovina

Zchlazením tekutiny, získané z lebeční dutiny vorvaně, se získává vorvaňovina. Surová hmota se dále čistí a rafinuje k získání bílé krystalické látky obsahující především cetylpalmitát (90%), estery nenasycených kyselin (1-2%) a volné kyseliny s alkoholy (1-1,5%) [51].

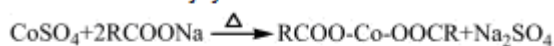
Lanolin

Vzniká jako vedlejší produkt při čištění vlny. Můžeme jej popsat jako přírodní vosk složený převážně z monoesterů a diesterů (70-90 %), které se skládají z rozvětvených a nerozvětvených mastných kyselin, alkoholů, alkanů, diolů, sterolů a triterpenových alkoholů. Dále obsahuje 1-8 % volných mastných kyselin, 6-12 % alkoholů a sterolů, fosfolipidy a další méně významné látky [38].

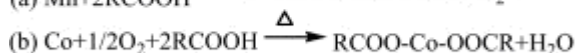
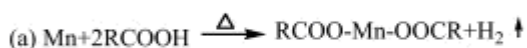
1.3.5 Sikativa

Sikativa lze volně přeložit jako sušidla. Oleje používané v malířství obsahující dvojné vazby v molekule, které reagují se vzdušným kyslíkem a dochází k zesítnění ve čtyřech následujících krocích: peroxidová formace, iniciace, propagace a terminace. Samovolná přírodní oxidace je dlouhý proces, který lze urychlit katalyzátorem zvaným sikativum. Mezi ty nejznámější patří sole olovnatých, kobaltnatých, manganatých a zinečnatých kovů. Dříve se oleje vysoušely sikativy za zvýšené teploty pohybující se kolem 250°C. Proto byly sole nahrazeny rezináty, linoleáty a naftaláty pro jejich lepší rozpustnost a nižší tepelnou náročnost, která dosahuje kolem 150°C. Resináty jsou taveniny kalafuny se solí daného kovu, linoleáty získáme smícháním lněného oleje s octanem nebo uhličitánem zmíněného kovu a naftaláty jako sloučeniny kyseliny naftalové [15][19].

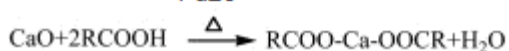
Dvojitý rozklad



Přímá metalická reakce



Fúze



(Převzato z [15])

V reakci dvojného rozkladu reagují sírany nebo dusičnany se solemi karboxylových kyselin. Druhá reakce znázorňuje přímou reakci kovu s mastnou kyselinou a třetí reakcí nazvanou fúze reaguje oxidy kovu přímo s karboxylovou skupinou při teplotách 232°C [15].

1.3.6 Fixativa

Otěrem a třením se malba smazává, čemuž lze zabránit pomocí fixativ. Nevýhodou vrstvy je celkové ztmavnutí nátěru až o celý tón. Dle složení je můžeme rozdělit na rychle a pomalu se vypařující. Pomalu vypařující se fixativa jsou vodového základu s příměsí například kravského mléka nebo želatiny. Rychle vypařující fixativa rozdělujeme na lihová a benzínová. Lihová fixativa jsou složená především z bílého šelaku a lihu, a benzínová z pryskyřice rozpustné v benzínu [47].

1.3.7 Bílkovinná pojidla

Při jiných technikách založených na vodním základě se využívají pojidla bílkovinné povahy. Jsou to především vysokomolekulární látky živočišného původu obsahující základní aminokyseliny, které mohou být do jisté míry spojeny sulfidovými, vodíkovými a peptidovými vazbami [6].

Klih

Ve vodě rozpustné proteiny, získané částečnou hydrolýzou kolagenu, který se vyskytuje v živočišné kůži, kostech a šlachách. Obsahují především základních 20 aminokyselin (alanin, valin, leucin a další), zbytky želatiny a kolagenu. Postranními řetězci mohou utvářet disulfidové můstky tvořící konformace [51].

Kasein

Hlavní složky kravského mléka jsou 3-6 % tuky, 3-4 % proteiny, přibližně 5 % laktosy a 0,7 % popela. Okyselením odstředěného koloidního roztoku je získávána látka zvaná kasein [51].

Želatina

Želatinu můžeme označit za velice čistý kliš. Pro výrobu želatiny se vybírají specifické suroviny, kterými mohou být například kosti hovězího skotu [51].

1.4 Jiné používané techniky

1.4.1 Akryl

Polyethylen glykol (PEG) je hlavní přísadou akrylového média, ve kterém je emulgován povrchově aktivními látkami. Při zasychání se z důvodů nedostatku vody spojí kapičky PEGu a utvoří souvislý film. Jsou vhodné svým spektrem jemností ke speciálním efektům, jako jsou například glazury. Silná struktura mu umožňuje vázat pigment, ale lze použít i jako lepidlo na koláže [8][16].

1.4.2 Akvarel

Směs glycerínu, arabské gumy, pigmentu a konzervačních látek nanášená nejčastěji na papír. Glycerín rozpouští arabskou gumu, která dodává lesk, transparentnost a soudržnost obrazu. Pokud je však vrstva neprůhledná jedná se už o obdobnou techniku kvaš [10].

1.4.3 Enkaustika

Malování voskem není z důvodů vzniklých popálenin při malování oblíbenou technikou. Základem je bělený včelí vosk smíchaný s přírodní pryskyřicí a pigmentem. Pro zlepšení tvrdosti malby se využívá damarová pryskyřice a k zlepšení lesku karnaubská pryskyřice [4].

1.4.4 Freska

Malba malovaná na mokrou vápennou omítku. Pigmenty jsou utřené s vodou nebo i s přídavkem vápenného mléka. Pojivem je uhličitán vápenatý, který se karbonatací vápna váže na povrchu s pigmentem. Zatuhnutím omítky zatvrdne i malba a stane se nerozpustnou [58].

1.4.5 Tempera

Voda, olejová fáze a emulgátor jsou základní složky emulze zvané tempera. Existuje nespočetně mnoho emulzí, které můžeme zařadit do této kategorie. Příkladem může být vaječná tempera využívající jen část vajíčka (bílek nebo žloutek) nebo celé smíchané s vodou a pigmentem. Mezi nejznámější patří olejová, kličová a vosková tempera [1][17].

1.5 Olejomalba

Olejomalba je malovaná pouze olejem a olejem smíchaným s pigmentem. Dříve velice neoblíbená a problémová metoda, která se po objasnění základních zákonitostí schnutí a použití pigmentů, stala metodou velice oblíbenou. Od založených na vodě zakládajících malbách se odlišuje především ve složení a principu schnutí, který je popsán v jiné kapitole [47].

1.5.1 Olej

Základním rozdělením olejů je jejich živočišný nebo rostlinný původ. Každý druh obsahuje glycerol a specifické mastné kyseliny, které jsou esterovou vazbou vázány hydroxylové skupiny glycerolu. Jednotlivé řetězce mastných kyselin se liší délkou uhlíkatého řetězce, počtem dvojných vazeb a prostorovým uspořádáním. Tyto jednotlivé údaje rozhodují o fyzikálních vlastnostech oleje, které je zapotřebí znát pro správný výběr k dané problematice. I když složení oleje je charakteristické pro danou odrůdu, mohou být jejich poměry variabilní dle způsobu extrakce. Nejdříve se lisuje rostlinný materiál za studena. Následně se lisuje stejný materiál za zvýšené teploty a nakonec se může i extrahovat rozpouštědly. Nejčastěji bývá pro své vlastnosti využit olej lněný, makový, ořechový, saflorový, ricinový a mnoho dalších [56].

Lněný olej

Pro venkovní i vnitřní použití se stal nejpoužívanějším a nejoblíbenějším olejem v malířství. Z části jej v historii vytlačily syntetické polyuretanové, epoxidové a alkydové olejové barvy. Vyznačuje se velmi dobrými optickými a mechanickými vlastnostmi. Stářím lehce žloutne a v porovnání s ostatními oleji velmi rychle schne a vytváří tenký film zvaný linoxyn. Obsahuje 6-7 % palmitové kyseliny, 3-6 % stearové kyseliny, 14-24 % olejové kyseliny, 14-19 % linolové kyseliny a 48-60 % linolenové kyseliny, kde linolenová kyselina má zásluhu na rychlém schnutí [9].

Lněný olej polymerovaný

Stářím téměř nežloutne, avšak jeho schnutí je delší než u lněného oleje. Připravuje se zahříváním lněného oleje až na teplotu 300°C bez přístupu vzduchu. Při této teplotě dochází k polymeračnímu nasycení dvojných vazeb mastných kyselin [15].

Makový olej

Pomalů schnoucí olej s nižší tendencí žloutnutí. Při zasychání, které trvá přibližně 5-8 dní, ztrácí velkou část svého objemu a dochází k vytvoření velmi tenké vrstvy. Celkově hůře odolává rozpouštědlům, ale nejlépe se rozpouští v terpentýnu. Obsahuje 9-22 % palmitové kyseliny, 1-11 % stearové kyseliny, 11-37 % olejové kyseliny a 41-77 % linolové kyseliny [23].

Vlašský ořechový olej

Ořechový olej je dobře roztíratelný s pigmenty, z důvodu nižší viskozity. Vrstva schne přibližně 4-5 dní a po velice krátké době na malbě tmavne. Z analýzy oleje byla zjištěna přítomnost mastných kyselin (palmitová(6,1-7,5 %), stearová (1,5-2,8 %), olejová (11,7-18,9 %), linolová (59,8-64,8 %) a linolenová (11,1-15,7 %)), tokoferolů (α , γ , δ) a sterolů (cholesterol, kampesterol, stigmasterol, chlosterol, sitosterol, sitostanol) [26].

Saflorový olej

Lehce nažloutlý olej oblíbený pro rovnoměrné schnutí. Také se používá jako přísada do kaseinové mramorové barvy pro zlepšení přilnavosti a zmírnění napětí. Po chemické stránce obsahuje mastné kyseliny (palmitovou (6-8 %), stearovou (2-3 %), olejovou (16-20 %) a linolovou (71-75 %)), fosfolipidy (fosfatidylethanolamin, fosfatidylinositol, fosfatidová kyselina a fosfatidylcholin), tokoferoly a tokotrienoly (α -, β -, γ -tokoferol a γ -, δ -tokotrienol) [27][59].

1.5.2 Pomalu schnoucí oleje

Schnutí obrazu je občas nežádáný jev v době malování. První možností je zabránění přístupu vzduchu nebo světla na obraz. Druhou možností je příměs látek pohlcujících vzdušný kyslík. Principem jsou éterické oleje, které reagují se vzdušným kyslíkem. Mezi tyto oleje můžeme zařadit rozmarýnový, levandulový a hřebíčkový olej. Využívá se také olej získaný destilací z kopajského balzámu, který dodává olejům pryskyřičný charakter [51].

Rozmarýnový olej

Získává se z rozmarýnového keře, který roste v celém středomoří. Doposud je známo po celém světě mnoho druhů, příkladem může být rozmarýn lékařský (*Rosmarinus officinalis*), rozmarýn chlupatý (*Rosmarinus eriocalyx*), rozmarýn řídkokvětý (*Rosmarinus laxiflorus*) a rozmarýn plazivý (*Rosmarinus lavandulaceus*). Rozmarýn lékařský je jediný, který roste přirozeně v oblasti středomoří. Obsahuje monoterpeny (α -thujen, α -pinen, α -terpinen a další), alkoholy (verbenol, borneol, terpinen-4-ol, α -terpineol, geraniol a další), ketony (kafr, verbenon), fenoly (5-Isopropyl-2-methylphenol, thymol), estery (bornyl-acetát) a seskviterpeny (β -karyofylen, α -humulen) [30].

Levandulový

Existuje 39 druhů levandulového oleje, ze kterého se parní destilací květů získává olej. Po obsahové stránce je hlavní složkou α -linolenová kyselina (64,9-73,0%). Dalšími složkami jsou kyselina olejová (8,6-14,2%), linolová (9,5-16,5%), palmitová (4,0-6,0%) a stearová (1,0-2,0%) [31].

Hřebíčkový olej

Olej se získává ze silice vytékající z hřebíčkového stromu nacházející se především v tropech. Je známá i v jiných odvětvích pro své antioxidační účinky. Hlavní složkou oleje je eugenol (2-methoxy-4-allylphenol), který obsahuje ze 76,8 %. Dalšími složkami jsou limonen, 1,8-cineol, cis-limonen oxid, trans-limonen oxid, methyl salicylát, methyleugenol, cis-isoeugenol, β -karyofylen, trans-isoeugenol, cis-methylisoeugenol, α -humulen, trans-methylisoeugenol, eugenyl acetát, cis-acetát isoeugenyl, karyofylen alkoholu, karyofylen oxid, α -humulen epoxid a trans-acetát isoeugenyl [32].

Olej kopajského balzámu

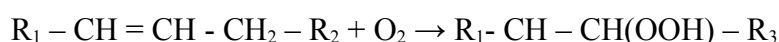
Strom kopaiva (*Copaifera*) se vyskytuje v Latinské Americe a některé druhy se vyskytují i v západní Africe, kde je známý jako Copaiba. Nařezáváním kmene se získává balzám, který se pro získání oleje následně destiluje. Hlavními složkami jsou β -karyofylen (33,5%) a germakren D (10,9%) [37].

1.6 Reakce olejových maleb

Chemické složení olejového obrazu se neustále mění vlivem faktorů, jako jsou specifické interakce mezi pigmentem a pojivem, změny v teplotě a vlhkosti, vystavení látkám znečišťujícím ovzduší, dlouhotrvající expozice slunečnímu svitu nebo umělému záření. Zejména nejvíce působí UV záření a látky znečišťující životní prostředí, které vedou k oxidačním procesům ve vnějších vrstvách laku [34].

1.6.1 Auto-oxidace

Auto-oxidace je samovolná reakce mezi kyslíkem a mastnými kyselinami. Obdobná reakce může být urychlena světlem jako katalyzátorem a je známá pod názvem foto-oxidace. Katalyzátorem mohou být ale i přítomné pigmenty, kovy a jiné příměsi. Primárním produktem těchto procesů je hydroperoxid, který vzniká následující reakcí [35].

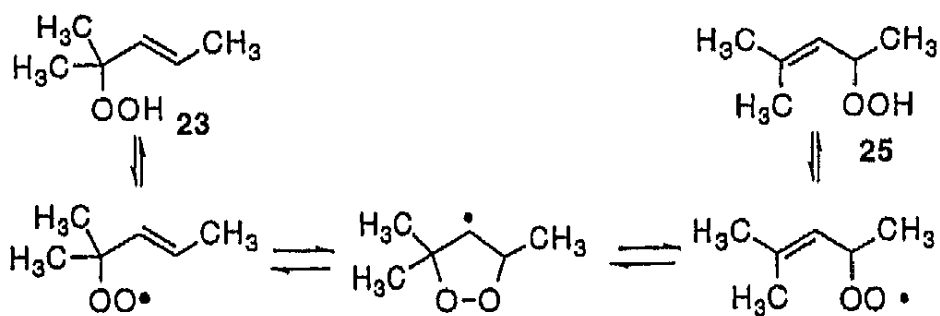


Uhlíkatý řetězec podléhající oxidaci (vytvořeno v Word 2003 podle 35)

Znárodná reakce probíhá ve skutečnosti ve více krocích nazývaných iniciace, propagace, větvení zakončené terminací [52].

- (a)Iniciace: $In\bullet + RH \rightarrow InH + R\bullet$
- (b)Propagace: $R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$
- (c) $ROO\bullet + RH \rightarrow R\bullet + ROOH$
- (d)Větvení: $ROOH \rightarrow RO\bullet + \bullet OH$
- (e)Terminace: $2 \text{ radikály} \rightarrow \text{neradikální produkt}, O_2$

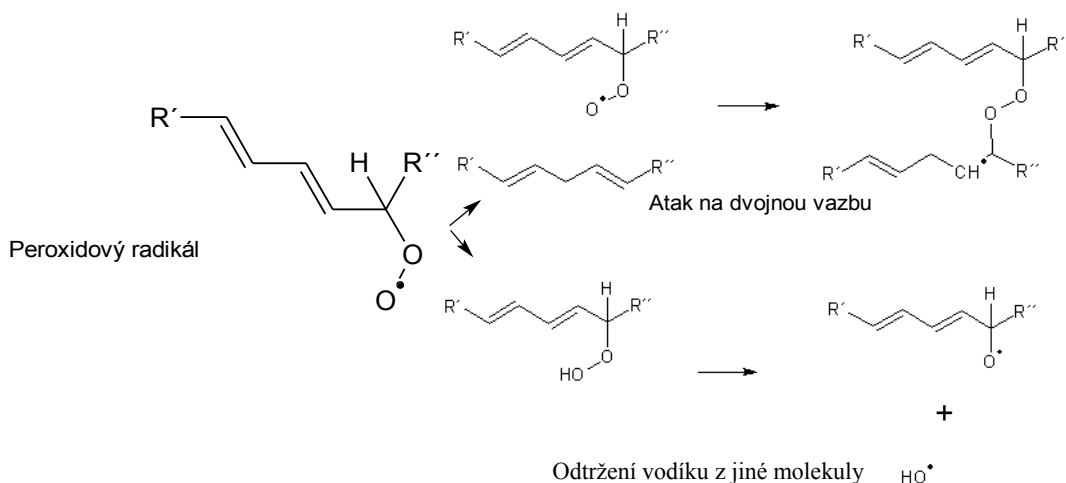
V prvním kroku dochází k iniciaci molekuly (vytvoření prvního radikálu)(a), která reaguje s kyslíkem na peroxidové radikály (b). Velice reaktivní radikál se stabilizuje odtržením vodíku z jiné molekuly za vzniku jiného radikálu. Výjimku netvoří ani dvojné vazby stejného uhlíkatého řetězce, kde dále dochází k utvoření cyklu a následnému přesmyku funkční skupiny [64] (c). Vzniklé hydroperoxidy jsou štěpeny světlem na alkoxylové a hydroxylové radikály, které mohou napadat dvojné vazby a zvyšovat polaritu. (d). Konečným krokem je spojení dvou radikálů za vzniku neradikální sloučeniny (e) [52].



Radikál útočící na vlastní dvojnou vazbu

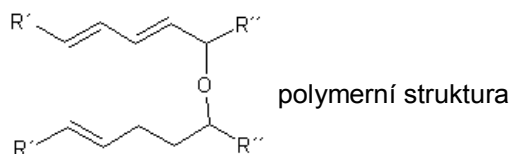
(převzato z 39)

Auto-oxidace nenasycených acyklických řetězců je především základem sušicího procesu, který transformuje olej do tvrdého polymerovaného filmu. V iniciačním kroku je alifatický řetězec napadán zářením, přítomným kovem nebo jinými iniciátorem. Vzniká radikál alifatického řetězce, který následně reaguje se vzdušným kyslíkem za vzniku peroxidového radikálu. Takto vzniklý peroxidový radikál se může stabilizovat odtržením vodíku z jiné molekuly nebo atakuje dvojnou vazbu na jiném alifatickém řetězci. Peroxidá sloučenina je ale velice nestabilní a znovu se rozpadá na alkoxylové nebo hydroxylové radikály.



Možné reakce peroxidového radikálu (vytvořeno v ChemSketch podle 51)

Alkoxylový radikál následně může vytvořit polymerní strukturu s jinou dvojnou vazbou uhlíkatého řetězce [51].

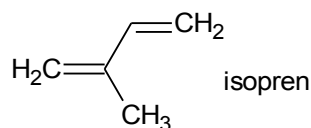


Polymerní struktura mastných kyselin (vytvořeno v ChemSketch podle 51)

Polymerovaný, zaschlý a zesíťný olej je vzhledem k jiným konformacím neobyčejně stabilní, ale i tak podléhá obdobným procesem zasychání degradačním procesům za dlouhý časový úsek [60]. Nejčastěji jsou napadány labilní příčné peroxidové vazby, ze kterých mohou vznikat až krátké nasycené nebo nenasycené uhlovodíky. V případě přítomnosti kyslíku mohou vznikat aldehydy nebo karboxylové kyseliny. V první fázi vznikají chromogeny (1,3-ketony nebo konjugované sloučeniny s karbonylovou skupinou), které dávají klasické nažloutlé až hnědé zbarvení a v druhé fázi dochází k vytvoření stabilního zbarvení vytvořením struktury podobné karotenu [51]. Dalším ohrožujícím chemickým dějem je hydrolýza olejů, kde působí voda na esterové vazby mezi glycerolem a mastnými kyselinami. Následně vznikají volné mastné kyseliny, které poskytují další funkční skupiny schopné degradovat umělecké dílo [48].

1.6.2 Degradace pryskyřic

Již byly v této práci pryskyřice rozdělené dle tvrdosti, ale pro lepší ujasnění degradačního mechanismu je můžeme dělit na mono-, sesqui-, di- a triterpenoidy. Důvodem je, že i přes široké spektrum obsahových látek je terpen hlavní složkou [51].

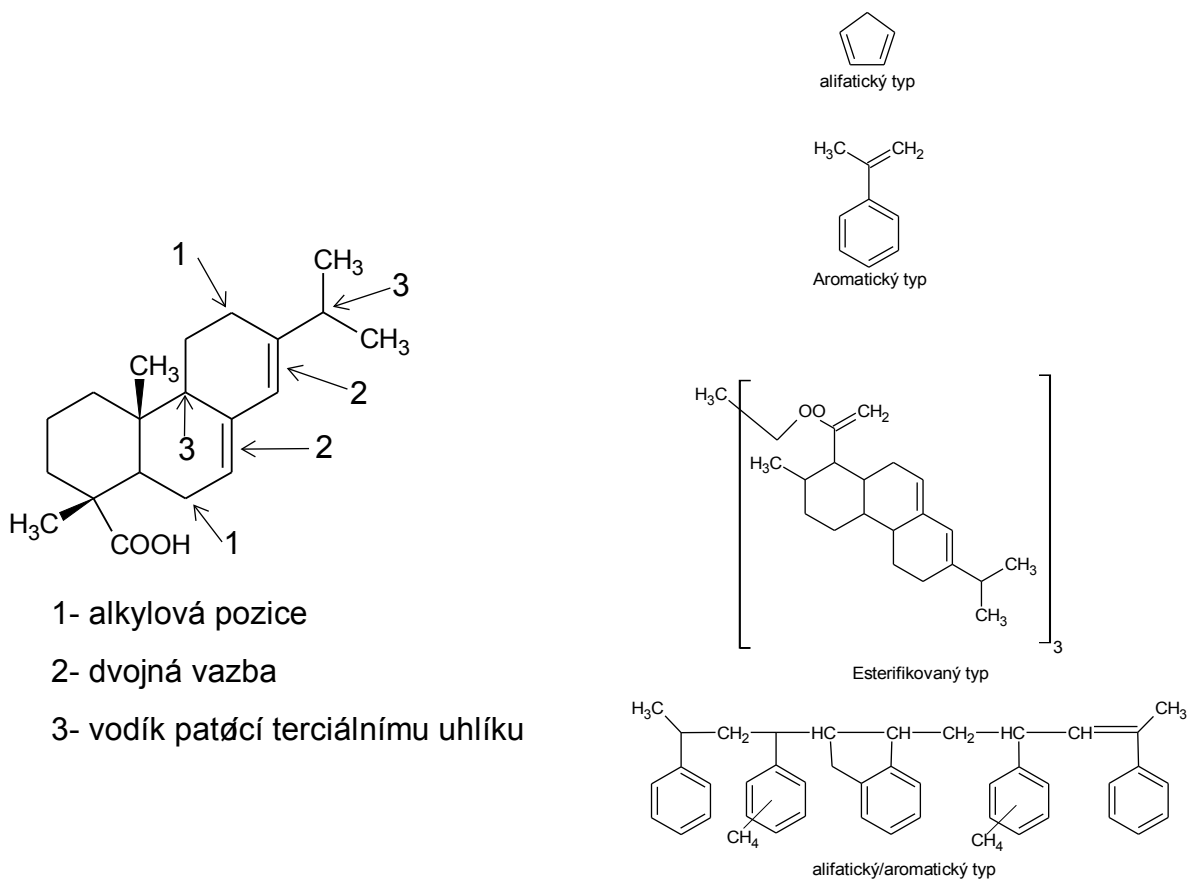


(Obrázek 11 vytvořeno v ChemSketch podle 40)

Terpeny

Základní jednotkou terpenů je isopren, který se může polymerovat v cykly nebo dlouhé řetězce. Většinou se jedná o alkoholy, aldehydy, ketony nebo karboxylové kyseliny, ale známe je spíše jako éterické oleje. V obsahových látkách jsme jej mohli spatřit především v pryskyřicích, silicích nebo balzámech [36]. Samotný mechanismus degradace probíhá obdobně jako u olejů a to iniciací, propagací, větvením a terminací. Z důvodu nespočetně mnoha variací funkčních skupin a struktur se člení na základních pět podskupin. Nazývají se alkylové, alkyl aromatické, esterifikované, esterifikované hydrogenované a aromatické znázorněné na následujícím obrázku. V jiné studii byly změřeny po zrychlené fotodegradaci ramanovou spektrometrií následující změny. U alkyl aromatických pryskyřic byl zaznamenán monotónní nárůst intenzity odezvy, kterou vysvětlují oxidační stavy molekul. Esterifikovaným pryskyřicím odpovídalo dle výsledků trisubstituování koncové

vinylové skupiny. Stejný výsledek byl změřen i u esterifikovaných a hydrogenovaných. U aromatických pryskyřic byla výsledná fakta protichůdná a představovala nárůst hydroperoxidů s časem, ale jejich pokles byl velice pozvolný [40].



(Obrázek 12 převzato z 40)

1.6.3 Mechanické poškození

Již bylo popsáno, že obraz obsahuje řadu vrstev a výsledkem jejich rozdílného mechanického chování je praskání. Faktor zastupují především změny teplot, vlhkosti a okolní životní prostředí. Je zvláštností, že malou změnou teploty dosáhneme většího napětí mezi vrstvami než velkou změnou vlhkosti. Příkladem jednoho z faktorů praskání je změna zesítení u olejových maleb, kde na iontové vazby působí kovové pigmenty nebo sikativa (proti iont) a dochází k zvýšení pevnosti nátěru (snížení pružnosti). Další příkladem může být hydroskopické chování celulózového podkladu, který pohlcuje vlhkost a bobtná narozdíl od nanesených vrstev. Avšak u nově vzniklých obrazů je nejčastější příčinou

smrštění lepidla, které způsobuje trhliny. Na základě pozorování byly trhliny rozděleny dle příčiny vzniku. Příčinou může být sušení, stárí a mechanický pohyb. Z hloubky, směru a organizace trhlin lze přiblížit důvod poškození obrazu. Druhy vznikajících trhlin jsou znázorněny na obrázku 10 [29].

1.6.4 Bílkoviny

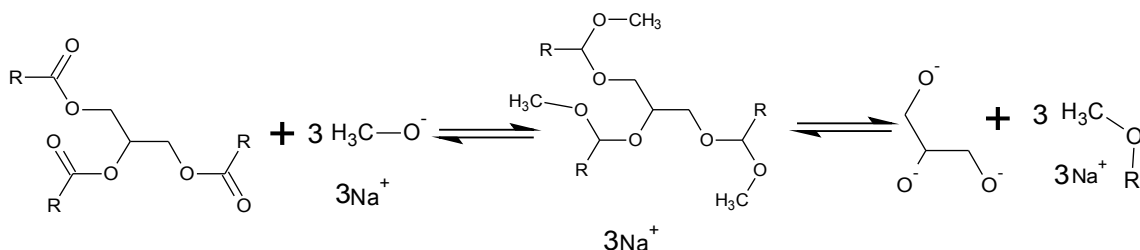
Výsledky jiné práce ukazují, že rozdíl mezi degradovanými vzorky podléhajícími UV záření se téměř neliší od nedegenerovaných vzorků. Rozdíl byl pouze v množství lysinu a tyrosinu. Lysin je aminokyselina, která se může zapojit do degeneračního procesu lipidů, kde lysin reaguje s hydroperoxidem za vzniku iminů. Dalším možným vysvětlením je Maillardova reakce, která je známá jako reakce mezi redukujícími cukry a aminokyselinami. Může probíhat například v mléce nebo vaječném bílku. Tyrosin je labilní aminokyselina a její úbytek je s největší pravděpodobností způsoben fotooxidací [33].

Mikrobiální poškození

Obrazy jsou organické a anorganické látky nanášené na plátno, které je také organickým materiálem. Z mikrobiálního pohledu jsou to živiny pro různé druhy mikroorganismů. V minulosti již vzniklo několik experimentálních měření, která se zabývala časovou závislostí na množství bakterií na falešných obrazech. Schopnost kolonizovat nástěnné obrazy je ovlivněna řadou faktorů. Jedním z nich je i druh mikroorganismu, kterým již umělecké dílo osídluje. V horším případě se může jednat o plísně, které zvyšují adhezi bakterií a kvasinek na plátno. Dalším velice významným faktorem byla přítomnost fosfátů, která řádově zvýšila celkový nárůst mikroorganismů. Opakem byla barva obsahující rtuť nebo jiné těžké kovy [49]. Na molekulární úrovni bylo u pryskyřic prokázáno oxidačních procesů oxidovanými diterpeny přítomnými v analytu [50].

1.7 Metody používané k analýze mastných kyselin

K rozdělení jednotlivých mastných kyselin se nejvíce používají chromatografické metody, které jsou lehce dostupné a přinášejí uspokojivé výsledky. Příkladem může být oblíbená plynová chromatografie. Vzorky se mohou před analýzou hydrolyzovat na mastné kyseliny a následně převádět na methyl estery. Druhou variantou je využití přímé transesterifikace s methanolátem sodným [57]. Mezi vhodné detektory můžeme zařadit především FID a MS.



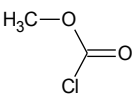
(Obrázek 14 vytvořeno v ChemSketch podle 51)

O trochu méně oblíbenou metodou je vysoko účinná kapalinová chromatografie většinou s UV/VIS detekcí. Derivatizačním činidlem bývá 2-nitrofeylhydrazin nebo 2-dinitrofenylhydrazin způsobující barvení mastných kyselin a umožňující jejich identifikaci [55].

2.1 Experimentální část

Pro identifikaci jednotlivých lipidových poživ v umělecké tvorbě je potřeba analýza poměru mastných kyselin. Jednotlivé poměry mastných kyselin jsou charakteristické pro jednotlivá lipidová pojiva. Tento experiment se zaměřoval na měření mastných kyselin pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí.

1.7.1 Činidla

Název	Chemické složení	Výrobce	Čistota
Methanolát sodný	$(\text{CH}_3\text{-O})\text{Na}^+$	Připraveno	X
Chlormravenčnan		Sigma-Aldrich	99,8 %
Bezvodá kyselina chlorovodíková	HCl	Připraveno	X
n-Hexan	C_6H_{14}	Sigma-Aldrich	> 97 %
Pyridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Sigma-Aldrich	> 99 %
Methanol	CH_3OH	Merck	$\geq 99,9 \%$

Příprava methanolátu sodného

Bylo naváženo 5,4 g methanolátu sodného, který se přidal k 60 ml bezvodého methanolu. Následně bylo přilito 40 ml benzenu a odváženo 15 mg fenolftaleinu. Směs byla ponechána do rozpuštění na magnetickém míchadle. Čirý roztok byl přelit do uzavíratelné a těsnící nádoby.

Příprava bezvodé kyseliny chlorovodíkové

Do odměrné baňky (100 ml) bylo přilito přibližně 20 ml methanolu. Následně se přikapávalo 14,2 ml acetylchloridu do odměrné baňky s methanolem. Výsledný objem byl doplněn methanolem po rysku.

1.7.2 Vzorky

Vzorky byly získány z předešlého experimentálního měření pomocí HPLC, v práci Soni Pecháčkové [56]. Každý olej byl označen vlastním kódem a uchováván po celou dobu za snížených teplot v lednici. Před začátkem analýzy se vždy nechávaly oleje temperovat na pokojovou teplotu.

Tabulka 1: Kódy jednotlivých olejů

Jméno oleje	kód
Levandulový	73750
Lněný	3212
Makový	73600
Hřebíčkový	73700
Ricinový	73670
Rozmarýnový	73710
Saflorový	3211
Vlašský ořech zahuštěný na slunci	73511
Spikový	73800
Tungový	73900
Vlašský ořech lisovaný za studena	73550
Cedrový	73720

1.7.3 Instrumentace

Všechny vzorky byly měřeny na plynovém chromatografu s hmotnostní detekcí (GCMS-QP2010 PLUS), Shimadzu. Vzorek byl odebírán pomocí automatického dávkovače (AOC-20i), který byl před každým odebráním vzorku třikrát proplachován pentanem (8 μ l). Následně byla mikrostříkačka (Hamiltonka) vždy třikrát propláchnuta samotným vzorkem (8 μ l). Dále byl odebrán 1 μ l vzorku vložen do nástřikové hlavy, kde byl nastaven split poměr 50 a teplota 250°C. Separace byla prováděna na koloně RXI-624 Sil MS (20 m, 0,18 mm ID, 1,0 μ m), která byla předežhřána na 100°C s průtokem 0,77 ml/min hélia, celkovým průtokem 42,3 ml/min hélia a s tlak 146,5 kPa. V průběhu analýzy byl nastaven teplotní režim, kde teplota začala po 3 minutách od zahájení analýzy stoupat po dobu 9 minut na teplotu 280°C. Detekce byla umožněna quadrupólovým hmotnostním detektorem s vyhříváním iontovým zdrojem (200°C, SEI).

1.7.4 Použité metody

Měření bylo prováděno dvěma odlišnými derivatizačními postupy.

I. Do skleněné vialky bylo naváženo 10 mg vzorku oleje. Vzorek se přelil 200 μ l roztoku s methanolátem sodným a následně se skleněná vialka uzavřela víčkem opatřeným septem. Směs se nechala třepat 1 minutu na vortexu, stát za pokojové teploty 5 minut a po-té se prováděla neutralizace pomocí přikapávání bezvodé kyseliny chlorovodíkové. Dále se do reakční směsi pipetovalo 10 μ l methyl chlor-mravenčnan a nechala se 5 minut na

ultrazvukové lázni. Po ultrazvukové lázni se pipetovalo 200 μ l pentanu do reakční směsi a ta se nechala extrahovat pomocí vortexu po dobu 1 minuty. Pipetou o objemu 100 μ l se oddělila organická fáze do zúžené skleněné vialky. Extrakce se ještě dvakrát opakovala. Organická fáze v zúžené vialce se odpařila pomocí slabého proudu dusíku. Do odpařené vialky se na závěr pipetovalo 100 μ l heptanu.

II. Do uzavíratelné skleněné vialky bylo odváženo 5,0 mg vzorku oleje. Ke vzorku bylo přidáno automatickou pipetou 200 μ l roztoku methanolátu sodného. Vialka byla následně uzavřena plastovým víčkem s platinovým septem. Následně byla vialka protřepána na vortexu a uložena do předehřátého termobloku na 100°C po dobu 30 minut. Po vyndání z termobloku se nechal uzavřený vzorek vychladnout. Vychladnutý vzorek byl otevřen v digestoři a do skleněné vialky bylo přidáno 8,0 μ l methanolu, 4,0 μ l pyridinu a 10 μ l methyl-chlorofomiátu. Reakční směs se uzavřela a nechala 20 vteřin v ultrazvukové lázni. Následně se nechala uzavřená směs ve vialce stát v digestoři po dobu 8 minut. Po uplynulé době se k směsi pipetovalo 200 μ l hexanu a směs se nechala extrahovat 1 minutu pomocí vortexu.

1.8 Výsledky

Způsobem I byl změřen olej levandulový, ricinový, saflorový, cedrový a standard kyseliny myristové, palmitové, stearové, olejové a arachidové. Oleje vykazovaly pouze široké spektrum terpenoidních látek bez známek methylovaných mastných kyselin až na saflorový olej. Postupem II byly změřeny všechny dostupné vzorky a standardy mastných kyselin. Pozitivní spektra na methylované mastné kyseliny vykazoval olej lněný, makový, ořech vlašský, sušený ořech vlašský, saflorový, tungový a všechny standardy. Výsledky jsou přehledně zaneseny do tabulky na následující straně.

Tabulka 2: Výsledky analýz mastných kyselin změřené pomocí GC-MS a HPLC s uvedenými předpokládanými výsledky získané z literatury

	Hodnoty měřené na GC				Hodnoty měřené na HPLC			
	Hodnoty z literatury [53,54,26,27]		Experimentálně zjištěné hodnoty		Hodnoty z literatury ^[81]		Naměřené hodnoty diplomové práci Soni Pecháčkové [56]	
Oleje	C18:1/C16	C18/C16	C18:1/C16	C18/C16	C18:1/C16	C18/C16	C18:1/C16	C18/C16
3212	0.18±0.06	0.62±0.04	5,348±0,9257	0,405±0,1120	2.6 ± 0.3	0.54 ± 0.01	2.461±0.0032	0.912±0.0156
73600	0.06±0.01	0.22±0.01	7,121±0,6087	0,271±0,0561	1.36 ± 0.01	0.18 ± 0.01	1.496 ± 0.0206	0.309 ± 0.0276
73550	2,21 ^a	0,28 ^a	5,067±0,2336	0,319±0,0479	2.03 ± 0.01	0.30 ± 0.01	1.494±0.0102	0.695±0.0098
3211	2,57 ^b	0,36 ^b	9,619±0,6000	0,433±0,0819				
73900	2,83 ^c	0,72 ^c	5,022±0,6934	1,039±0,3198				

a -Dopočítané hodnoty z procentuálního zastoupení mastných kyselin uvedených v [26]

b- Dopočítané hodnoty z procentuálního zastoupení mastných kyselin uvedených v [27]

c- Dopočítané hodnoty z procentuálního zastoupení mastných kyselin uvedených v [54]

4.1 Diskuze

Výsledky získané pomocí plynové chromatografie se výrazně neshodují jak s hodnotami uváděnými v jiné literatuře, tak s výsledky získanými vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií. Na základě velké směrodatné odchylky můžeme usoudit, že analýzy byly velice variabilní. Tuto skutečnost způsobuje s největší pravděpodobností započítání výsledků získaných před vyčištěním iontového zdroje, který byl znečištěný a vykazoval sníženou citlivost s velkým šumem. Samotný poměrový rozdíl mastných kyselin může být příčinou inhibicí derivatizační reakce nebo doprovázející nechtěnou reakcí jiných komponentů olejů s reakčními činidly. Analýzy dvou použitých derivatizačních postupů byly vždy negativní u olejů, které řadíme mezi éterické. Vysoký obsah terpenoidních látek znemožnil s největší pravděpodobností transesterifikaci triacylglyceridů s derivatizačním činidlem a následně bylo znemožněno nemethylovaným mastným kyselinám přechod při extrakci do nepochybné fáze, která je analyzována. Velké rozdíly v poměrech mohl způsobit i tepelný program analýzy způsobující nedostatečnou separaci mastných kyselin. Takto vzniklé píky mohou být směsí více látek, které zaujímají větší plochu píku než samotná

mastná kyselina. Poslední méně pravděpodobnou příčinou jsou zanesené předpoklady ve výpočtu pro správnou navážku. Aby bylo možné odhadnout správné množství oleje pro reakci, musel být vzorek brán jako homogení systém obsahující pouze triacylglyceroly kyseliny arachidonové. Výpočet a postup byl proveden kontrolní osobou pro snížení pravděpodobnosti lidské chyby.

5.1 Shrnutí

Výsledky neodpovídaly skutečnosti s největší pravděpodobností z důvodu přítomných látek narušující derivatizační reakci. Pro analýzu surových olejů by bylo vhodnější využívat hydrolýzu s následnou separací mastných kyselin od různorodých, přirozených, terpenoidních látek.

6.1 Seznam použité literatury

1. Akadnická laboratoř materiálového průzkumu malířských děl. *Technologia artis*. Praha, 2006.
2. Kugler F., Lock Eastlake Ch., Head E.: Materials for a History of oil Painting. Londýn, Paternoster-row 1864.
3. Sydney S.: The Edinburgh review. New York, Srtoriswoodes and Shaw 1847.
4. Kielbusová M.: Malujeme voskem enkaustickou žehličkou. Praha, Grada 2011.
5. De Viguerie L., Ducouret G., Lequeux F., Moutard-Martin T., Walter P.: Historical evolution of oil painting media: *Comptes Rendus Physique*. **331** (2009), 612-621.
6. Slánský, B.: Technika malby, díl I. Praha, Státní nakladatelství krásné literatury 1953.
7. Drago F., Chiba N., Painting canvas synthesis: *The Visual Computer*. **20** (2004), 314-328.
8. Hureitz, Laurie S.: Acrylics--Part II: Gels and mediums. *American Artist*. **58** (1994), 627.
9. Lazzari M., Chiantore O.: Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability*. **65** (1999), 303-313.
10. Moore J.: Charting a new course in watercolor. *Artist's Magazine*. **18** (2001), 60-65.
11. Bonaduce I., Brecolaki H., Colombini M.P., Lluveras A., Restivo V., Ribechini E.: Gas chromatographic-mass spectrometric characterisation of plant gums in samples from painted works of art. *Journal of Chromatography A* **1175** (2007), 275-282.
12. Dallongeville S., Koperská M., Garnier N., Reille-Taillefert G., Rolando Ch., Tokarski C.: Identification of Animal Glue Species in Artworks Using Proteomics. *Analytical Chemistry*. **83** (2011), 9431-9437.
13. Brůnová L., Rentoaláz olejomalby na plátně. *Bakalářská práce*. Masarykova univerzita 2011.
14. Jelinek J.: Identifikace pryskyřičných laků v uměleckých dílech pomocí plynové chromatografie. *Diplomová práce*. Karlova univerzita 2010.

15. Soucek M.D., Khattab T., WU J.: Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings*. **73** (2012), 435-454.
16. Hoogland F.G., Boon J. J., Analytical mass spectrometry of poly(ethylene glycol) additives in artists acrylic emulsion media, artists paints, and microsamples from acrylic paintings using MALDI-MS and nanospray ESI-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*. **284** (2009), 72-80.
17. Schadler K.: Egg tempera. *Watercolor*. **5** (1999), 56.
18. Buch K., Penning M., Wachtersbach E., Maskos M., Langguth P.: Investigation of various shellac grades: additional analysis for identity. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. **35** (2009), 694-703.
19. Deffar D., Deffar M., Souček D.: Synergistic effect of driers on soybean oil-based ceramer coatings. *Journal of Coatings Technology*. **73** (2001), 95-104.
20. Alonso J., Arillo A., Barron E., Corral J.C., Grimalt J.: A new fossil resin with biological inclusions in Lower Cretaceous deposits from Alava (northern Spain, Basque-Cantabrian Basin). *Journal of paleontology*. **74** (2000), 158-178.
21. Tamarro T.: Look beneath the surface. *Artist's Magazine*. **8** (2000), 52.
22. Přidal A.: Včelí vosk. *Moderní včelař*. (2007), 20-21.
23. Krist S., Stuebieger G., Bail S., Unterweger H.: Detection of Adulteration of Poppy Seed Oil with Sunflower Oil Based on Volatiles and Triacylglycerol Composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **54** (2006), 6385-6389.
24. Wang L., Ando, S. Ishida Y., Ohtani H., Tsuge S., Nakayama T.: Quantitative and discriminative analysis of carnauba waxes by reactive pyrolysis-GC in the presence of organic alkali using a vertical microfurnace pyrolyzer. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **58-59** (2001), 525-537.
25. Chen G. F.: Developments in the field of rosin chemistry and its implications in coatings. *Progress in Organic Coatings*. **20** (1992), 139-167.
26. Bada J. C., Leon-Camacho M., Prieto M., Copovi P., Alonso L.: Characterization of Walnut Oils (*Juglans regia* L.) from Asturias, Spain. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **87** (2010), 1469-1474.
27. Anonymous: GLA Safflower Oil. *Nutraceutical business and technology*. **30** (2008), 34.
28. Umekar M. J., Yeole P.G.: Characterization and evaluation of natural copal gum-resin as film forming material. *International Journal of Green Pharmacy*. **2** (2008), 37-42.

- 29.Mecklenburg M. F.,Tumosa Ch. S.:Temperature and relative humidity effects on the mechanical and chemical stability of collections. *Ashrae Journal*. **41** (1999), 77-82.
- 30.Angioni A., Barra A., Cereti E., Barile D., Cosson J. D., Arlorio M., Dessi S., Coroneo V., Cabras P.: Chemical Composition, Plant Genetic Differences, Antimicrobial and Antifungal Activity Investigation of the Essential Oil of *Rosmarinus officinalis* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **52** (2004), 3530-3535.
- 31.Urwin N., Russell A., Rodney J. M.: Oil Content and Fatty Acid Profiles of Seed Oil from the Genus *Lavandula*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **85** (2008), 491-492.
- 32.Jirovetz L., Buchbauer G., Stoilova I., Stoyanova A., Krastanov A., Schmidt E.: Chemical Composition and Antioxidant Properties of Clove Leaf Essential Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **54** (2006), 6303-6307.
- 33.Colombini M. P., Modugno F., Menicagli E., Fuoco R., Giacomelli A.: GC-MS characterization of proteinaceous and lipid binders in UV aged polychrome artifacts. *Microchemical Journal*. **67** (2000), 291-300.
- 34.Colombini M. P., Modugno F., Fuoco R., Tognazzi A.: GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders. *Microchemical Journal*. **73** (2002), 175-185.
- 35.Štěrbová A.:Characterization of margarins for baking. *Diplomová práce*. Vysoké učení technické 2009.
- 36.Boural J.: Organická chemie a biochemie. Duchcov 2001.
37. Veiga F. V., Pinto A. C., De Lima H. C.: The Essential Oil Composition of *Copaifera trapezifolia* Hayne Leaves. *Journal of Essential Oil Research*. **18** (2006), 430-431.
- 38.Coderch L., Fonollosa J., Martí M., Parra J. L.: Ceramides from wool wax. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **81** (2004), 897-898.
- 39.Porter N. A., Sarah E. C., Mills K. A.: Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids*. **30** (1995), 277-290.
- 40.Popa L., Giurginca M., Zaharescu T.: Thermooxidation and photooxidation of some resins used in melting adhesive composites. *Materials Chemistry and Physics*. **86** (2004), 11-15.
- 41.Bonn-Muller E.: Oldest oil painting. *National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo*. **1** (2009), 62.

42. Maroger J., Beckham E.: Tehe secret formulas and techniques of the masters. New York and London, Hacker Art Books 1948.
43. Klapetek M.: Dějiny a filozofie techniky. *Institut celoživotního vzdělání*. Brno, VUT 2007.
44. Wisniak J., Scheele C. W.: Department of Chemical Engineering. *Beer-Sheva*. **40** (2008), 165-172.
45. Potter P.: Optics and Biologic Connectedness. *EID Journal, Centers for Disease Control and Prevention*. **15** (2005), 1005-1158.
46. Ben B., Cairns J., Cairns T.: Art Conservation: Culture Under Analysis. *Analytic Chemistry*. **44** (1972), 30-38.
47. Kiplik D.I.: Technika Malby. Praha, Orbis 1952.
48. Van Den Begg J.D.J., Van Den Berg K.J., Boon J.J.: Determination of the degree of hydrolysis of oil paint samples using a two-step derivatisation method and on-column GC/MS. *Progress in Organic Coatings*. **41** (2001), 143-155.
49. Seves A. M., Sora S., Ciferri O.: The microbial colonization of oil paintings. A laboratory investigation. *International Biodeterioration*. **37** (1996), 215-224.
50. Romero-Noguera J., Bolívar-Galiano F.C., Ramos-Lopez J.M., Fernandez-Vivas M.A., Martín-Sánchez I.: Study of biodeterioration of diterpenic varnishes used in art painting. *International Biodeterioration*. **62** (2008), 427-433.
51. Zelinger J., Heidingsfeld V., Kotlík P., Šimůnková E.: Chemie v práci konzervátora a restaurátora. Praha, Academia 1987.
52. Hradilová I.: Biochemické aspekty studia a restaurování starých výtvarných děl. *Bakalářská práce*. Univerzita Karlova 2012.
53. Gimeno-Adelantado J.V., Mateo-Castero R., Doménech-Carbó M.T., Bosch-Reig F., Doménech-Carbó A., Casas-Catalán M.J., Osete-Cortina L.: Identification of lipid binders in paintings by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. **922** (2001) 385-390.
54. Park J. Y., Kim D.K., Wang Z.M., Lu P., Park S.CH., Lee J.S.: Production and Characterization of Biodiesel from Tung Oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **148** (2008) 109-117.
55. Peris Vincente J., Gimeno Adelantado J.V., Doménech Carbó M.T., Mateo Castro R., Bosch Reig F.: Identification of drying oils used in pictorial works of art by liquid chromatography of the 2-nitrophenylhydrazides derivatives of fatty acids. *Talanta*. **64** (2004) 326-333.

56.Pecháčková S.: Lipidová pojiva v malířských dílech: možnosti identifikace vysychavých olejů pomocí kapalinové chromatografie. *Bakalářská práce*. Univerzita Karlova 2012.

57.Christie W.W.: Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis. *Advances in lipid methodology*. **2** (1993) 69-111.

58.Macaulay S.G.: The art of Fresco. *Arts and Activities*. **129** (2001), 20-21.

59.Lee Y.: Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures. *Food Chemistry*. **84** (2004), 1-6.

60.Massimo L. Chiantore O.: Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability*. **65** (1999), 303-313.